



TITLE:

YBCO超伝導セラミックスの合成と秩序化の特性(京大基礎研短期研究計画「フラストレーションとカイラル秩序」,研究会報告)

AUTHOR(S):

萩原, 亮; 山雄, 健史

CITATION:

萩原, 亮 ...[et al]. YBCO超伝導セラミックスの合成と秩序化の特性(京大基礎研短期研究計画「フラストレーションとカイラル秩序」,研究会報告). 物性研究 2000, 75(1): 170-173

ISSUE DATE:

2000-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96863>

RIGHT:

YBCO超伝導セラミックスの合成と秩序化の特性

京都工芸繊維大学 工芸学部, 大学院VL^A 萩原 亮, 山雄健史^A

1 はじめに

酸化物高温超伝導体の発見以来、超伝導の研究に様々な新しい視点が加わった。高温超伝導の微視的機構の諸問題に加えて、超伝導物質が酸化物系であるためにセラミックスを形成し易いという性質が、近年基礎的な興味を引き起こしつつある。超伝導セラミックスは、結晶学的には“複雑”な系であるが、グレイン集団の Josephson ネットワークとして見るときには、グレイン間相互作用による協力現象を探索するための十分“単純”な系である。特に、対波動関数がd波型であるためにグレイン間の π 接合が含まれることから生じるフラストレーションの効果は、磁気異方性や格子歪みが影響するスピン系のフラストレーション効果よりもむしろ純粋な形で現れ得る。しかしもちろん、このような基礎的興味に実験的にアプローチするためには、ねらう現象が十分観測されるための要件を満たす良質のセラミックス試料を得ることが不可欠である。本稿では、上記観点から我々がこれまでに扱ったいくつかの試料の作製方法と、各試料が示すグレイン間秩序化の特性の傾向を紹介する。

超伝導セラミックスのグレイン間秩序は、化合物固有の超伝導転移温度(T_c)以下のある有限の臨界温度(T_o)で各グレインの(擬波動関数の)位相差パターンに現れる何らかの秩序を意味する。理論的によく調べられている一つの興味深い秩序構造は、Kawamura が予言するカイラルガラス相[1]である。この説明は以前および今回の本誌上でもなされており、[2]ここでは省略するが、グレイン間の環電流の大きさと向きがカイラリティそのもので、印加磁場がカイラル場の役目をするという、磁性体の場合よりもシンプルな描像は、実験家の立場からも注目に値する。いずれにしても、このようなグレイン間秩序を明瞭に捉えるためには、グレイン間の接合が適度に弱く、 T_o 近傍の振舞いが T_c から分離していることが望ましく、また、個々のグレインの秩序変数の温度変化やグレイン間環電流に影響するインダクタンスの効果があるべく無視できるために、グレインサイズが極微小であることが要求される。また、グレインサイズの発達を抑えるような焼結条件は、グレインの形状やつながりの程度に関する無用の乱れを減らし、観測される相転移をシャープにすることも期待される。

2 試料について

通常の粉末原料から出発する方法では、固相反応時にグレインが成長するので、上記の目的に叶う微小グレインのセラミックス試料を得ることは困難である。一方、湿式法で作製した出発物質を使えば、成分金属イオンが分子スケールで均一に混合しているためにより低い温度で反応が進行し、グレインの粒径をサブ μm に抑えることができる。さらに注目すべきは、湿式法を利用すると $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の常圧下合成が可能になることである。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は酸素欠損や双晶構造をもたないために個々のグレインの磁性が単純であり、グレイン間相転移の効果が曖昧性なく観測されるセラミックス系となり得る。さらに、常圧条件から要求される低い焼成温度は、必然的にグレインサイズを極微小

小にする効果をもたらすので、常圧下合成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ セラミクスはグレイン間の秩序化を調べるための格好の試料系である。

これまでに我々が準備した試料は、シュウ酸塩共沈法[3]を用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 、サイトレイトパイロリシス法[4-5]を用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ および $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ それぞれのセラミクスである。このうち、共沈法による試料に関しては本研究会報告の小山の稿[6]に詳しいので、ここではサイトレイトパイロリシス法による2種の YBCO 系セラミクスを取り上げる。

サイトレイトパイロリシス法の化学処理の定性的な流れ[6]を図1に示す。これを(同じく湿式法の)共沈法と比較すると、反応溶液の全量を濃縮・発火させるために成分金属イオンの回収不良が起こりやすく、また表面積が大きく反応しやすい形態の生成物が得られる利点がある。

焼成は以下の条件で実行した。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ については、空气中、 880°C 、16 h の仮焼の後、 880°C 、 890°C 、 900°C の何れかの温度で8 h 焼結、引き続いて 500°C 、24 h のアニール処理を行った。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ については、純酸素中、 780°C 、100 h の仮焼の後、 790°C 、50 h の焼結を行った。

得られた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ および $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ セラミクスの走査電子顕微鏡写真を図2に掲げる。両試料とも、グレインサイズは $1\ \mu\text{m}$ オーダー以下の極微小であることが確認される。しかし、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 系の粒径分布がおおよそ $0.5\text{--}0.7\ \mu\text{m}$ の範囲に収まっているのに対し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系では $1\ \mu\text{m}$ の上下に渡ってかなり広く分布している。サイトレイトパイロリシスによる出発原料の形態は共通しているので、このグレイン構造の差は、両物質での焼成温度の違いによるものと思われる。なお、これらの微小グレインサイズは、仮焼段階から通常より低温で反応させることで達成されたもので、同じ出発物質を用いても、固相反応法に近い温度条件で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系を合成すると、グレインサイズがはるかに大きく分布も著しくなる事実が確認されている。

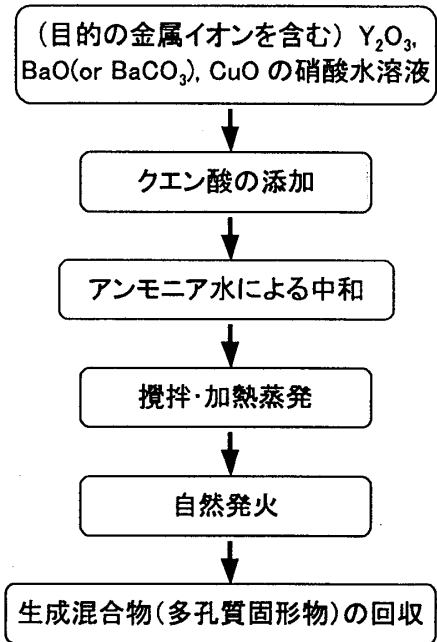


図1: サイトレイトパイロリシス法の処理手順の概要。

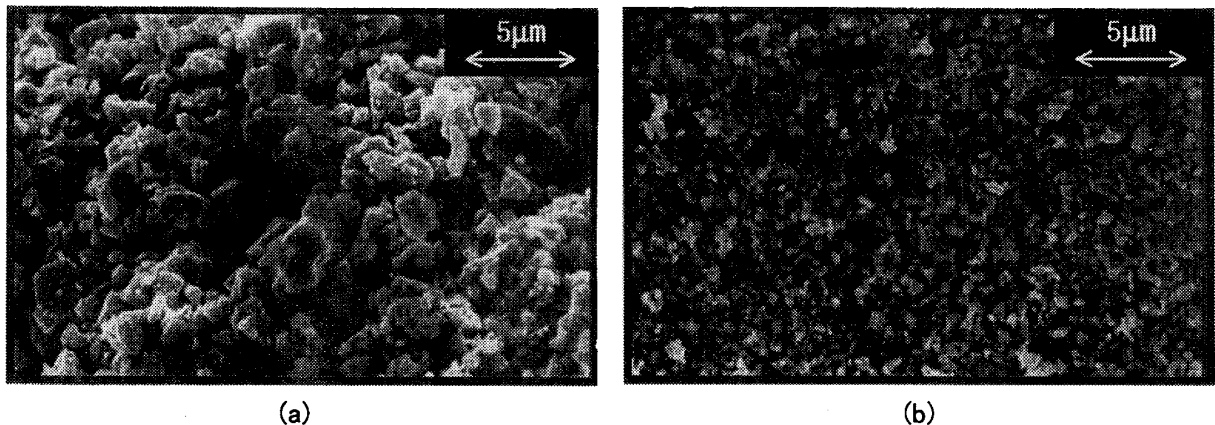


図2: サイトレイトパイロリシス法による (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 、(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ セラミクスの走査電子顕微鏡(SEM)撮影像。

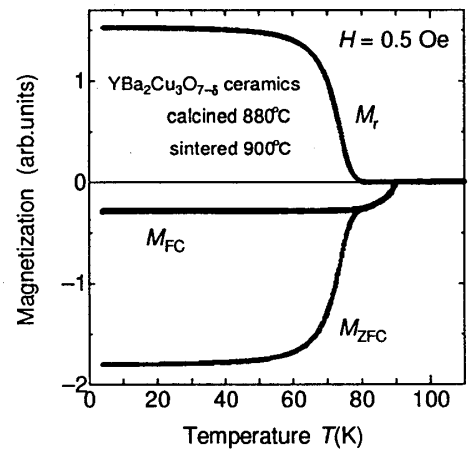
3 グ레인間秩序化の特性の評価

3.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ セラミクス

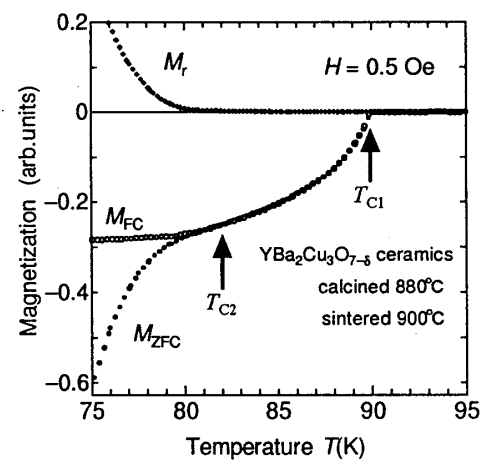
焼結温度 900°C の試料についての一連の直流磁化 M_{ZFC} (無磁場中冷却後に磁場で誘起した磁化)、 M_{FC} (磁場中冷却過程の磁化)、 M_r (磁場中冷却後の残留磁化) それぞれの温度変化を図3に示す。グレインのマイスナー効果を表す負の M_{FC} が 90 K ($=T_{\text{c1}}$) 以下で現れるのに対し、グレインネットワークのループに捕捉された磁束を映す M_r は約 82 K ($=T_{\text{c2}}$) 以上で消失するという2段階の振舞いが明瞭に現れている。これは、定性的には既に報告した $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 系に関する結果[7,8]と類似しているが、詳しくみると、(1) T_{c1} と T_{c2} の間隔(約 10 K) がより狭い、(2) M_r の消失が十分急峻ではない、という相違も認められる。(1)は焼成温度がより高いことによると考えられ、(2)は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 固有のグレイン内欠陥に起因している可能性がある。

それ以外の焼結条件の試料については、(1)に関して焼結温度にほぼ追従して T_{c2} が低下するが、同時に、焼結温度が仮焼温度に接近すると(2)が著しくなる傾向も認められる。そのため、1.で述べた観点からは、今回の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系試料の中では図3のものが better と判断される。ただし、(1)、(2)の制約は必ずしも避けられないものではなく、湿式法の特徴を十分活かした焼成条件の最適化を行うことで改善される可能性がある。[6]

900°C 焼結の試料(図3のものと同一)に関する非線型磁気応答を図4に示す。図はいくつかの振幅の交流磁場により誘起した磁化の3倍高調波同相成分の振幅 $M'_{3\omega}$ を温度に対してプロットしたものである。 M_r の消失温度 T_{c2} 付近に鋭いピークが見られる。既に報告した $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 系に関する結果[7,9]と比較すると、主要部分の符号や T_{c2} との位置関係、さらに振幅を小さくすると高温側に移動する傾向が定性的に共通している。しかし、(I) (主要部分の)ピーク幅がより狭い、(II) 磁場振幅に対するピーク位置の移動の程度がより小さい、(III) 低温側の裾部分では符号が反転している、という新たな特徴も見られる。実測された $M'_{3\omega}$ の異常が、グレイン間秩序化の臨界現象を反映しているものならば、温度に



(a)



(b)

図 3: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ セラミクス (900°C 焼結) の (a) 直流磁化の温度変化、(b) その移温度付近の拡大図。

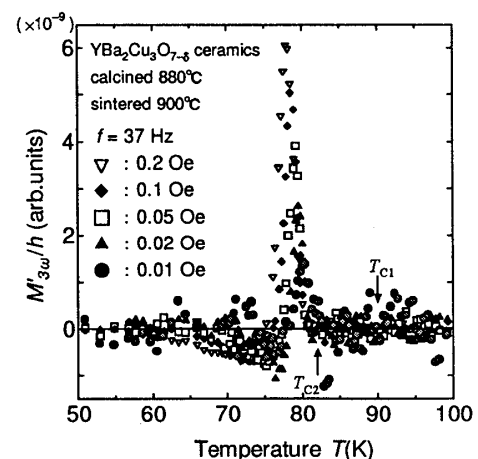


図 4: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ セラミクス (900°C 焼結) の交流磁化の第3高調波同相成分の温度依存性。パラメータは磁場振幅。

対する特異点が形成され、その位置が T_c に一致すると考えられる。残念ながら、今回の実験の最低振幅(10 mOe)の条件でも、 $M'_{3\omega}$ のピーク温度は T_c より僅かに(約 2 K)低く、臨界現象そのものが観測されていることは結論されない。非線型応答の臨界現象を議論するためには、より高感度の測定で振幅をゼロに近づけたときのピーク温度の位置を見定める必要があると思われる。

3.2 YBa₂Cu₄O₈セラミクス

過去の我々の測定に用いてきた小片試料(小山氏提供)に替わる、より大形試料を得るために試みた YBa₂Cu₄O₈系の常圧合成については、現在も焼成条件等の最適化が進められている。本稿では、直流磁化の測定結果の一例を示すにとどめる(図5)。 T_c は報告されている臨界温度 80 K に一致し、 M_r は低温側から約 45 K(= T_c)に向けて YBa₂Cu₃O_{7- δ} (図3(b))の場合よりも急峻に消失する。 M_{FC} の立ち上がりは、グレインサイズが一層微小になったことを反映して、図3(b)より緩やかである。これらから、期待どおり鋭い相転移が観測される極微小グレインの試料が得られていることが示唆される。

しかし、同じ条件で作製した複数の試料を調べると、 T_c の再現性が十分ではなく、また、試料によってはX線回折的に微量不純物相(BaCuO₂等)が認められるなど、合成条件に把握されていない要素が残る可能性が示される。この問題について、サイトレイトパイロリシスや焼成の条件と生成不純物との間の関係が経験的に明らかにされ始めており、不純物スピンの敏感な μ SR測定に供し得る試料の合成に向けて研究が進展しつつある。

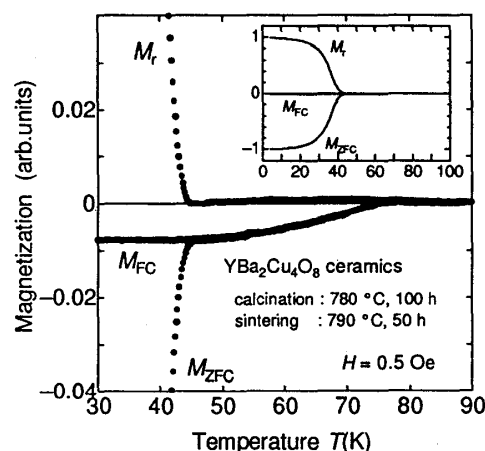


図 5: YBa₂Cu₄O₈セラミクスの直流磁化の温度依存性。

謝辞

サイトレイトパイロリシス法その他試料合成に関する情報を提供して頂いた徳島大学の小山晋之助教授に深く感謝する。なお、本研究の一部は文部省科学研究費補助金の助成によっている。

参考文献

- [1] H. Kawamura: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 711; H. Kawamura and M. S. Li: Phys. Rev. **B53** (1996) 619; Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1556; J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2110.
- [2] 川村 光: 物性研究 **64-5** (1995) 576; 物性研究 本号研究会報告.
- [3] フルウチ化学(株)製 SF-1230S.
- [4] K. Koyama *et al.*: Physica C. **185-189** (1991); D. H. A. Blank *et al.*: J. Phys. D: Appl. Phys **21** (1988) 226.
- [5] 小山晋之: 私信.
- [6] 小山晋之: 物性研究 本号研究会報告.
- [7] 松浦基浩: 物性研究 本号研究会報告.
- [8] M. Kawachi *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3405.
- [9] M. Matsuura *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 4540.